


DE4417919

Patent number: DE4417919
Publication date: 1995-11-30
Inventor: NITSCH CHRISTIAN DR (DE); BUCHMEIER WILLI DR (DE); JESCHKE PETER DR (DE)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- international: *C11D1/825; C11D3/37; C11D1/66; C11D1/72; C11D1/722; C11D1/825; C11D3/37; C11D1/66; C11D1/72; C11D1/722; (IPC1-7): C11D1/825*
- european: *C11D1/825B; C11D3/37C4; C11D3/37C6*
Application number: DE19944417919 19940524
Priority number(s): DE19944417919 19940524

Also published as:

 WO9532271 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of DE4417919**

The invention relates to dishwasher rinsing agents containing highly biodegradable polymers. The highly biodegradable polymers are terpolymers made from monomers of a monoethylenically unsaturated C3-C8 carboxylic acid, a 2-alkylallyl sulphonic acid or 2-arylallyl sulphonic acid and a carbohydrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

B4



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 17 919 A 1**

⑥ Int. Cl.°:
C 11 D 1/825

⑲ Aktenzeichen: P 44 17 919.7
⑳ Anmeldetag: 24. 5. 94
㉑ Offenlegungstag: 30. 11. 95

DE 44 17 919 A 1

㉒ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉓ Erfinder:
Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Buchmeier, Willi, Dr., 40822 Mettmann, DE; Jeschke,
Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

㉔ **Klarspülmittel mit biologisch abbaubaren Polymeren**

㉕ Die Erfindung betrifft Klarspülmittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, die biologisch gut abbaubare Polymere enthalten. Die biologisch gut abbaubaren Polymeren sind Terpolymere, die aus Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind.

DE 44 17 919 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_6 -Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind.

Stand der Technik

10 Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus schwachschäumenden Fettalkoholpolyethylen/polypropylyenglycolethern, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat) organischen Säuren (z. B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Ein Übersicht über die Zusammensetzung von Klarspülern und Methoden zur Leistungsüberprüfung findet sich von W. Schirmer et al. in Tens. Surf. Det. 28, 313 (1991).

Bei der Verwendung moderner phosphatfreier und niederalkalischer Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen kann es ferner zur Bildung von Kalk- bzw. Silicatbelägen auf dem Spülgut und im Maschineninnenraum kommen kann, da das Calciumbindevermögen dieser Reiniger geringer ist als das der klassischen phosphathaltigen Produkte. Störende Kalk- bzw. Silicatbeläge treten insbesondere dann auf, wenn das Spülwasser der Geschirrspülmaschine nicht oder nicht ausreichend enthärtet wird und eine Wasserhärte von $4^\circ d$ überschritten wird.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klarspülmittel bereitzustellen, deren Verwendung fleckenloses Geschirr liefert; darüber hinaus sollten die Klarspülmittel schaumarm sein, über eine hohe Phasenstabilität verfügen und biologisch gut abbaubar sein.

In der europäischen Offenlegungsschrift EP-A1 561 464 wird der Einsatz von Polyaminosäuren in Klarspülern beschrieben; die Polyaminosäuren sorgen dabei für ein gutes Ablaufverhalten des Spülwassers von den gespülten Oberflächen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_6 -Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind, in Klarspülmitteln.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Terpolymeren enthalten im einfachsten Falle zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie ein Kohlenhydrat als Monomere. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_6 -Monocarbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz ist ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzolderivaten ableitet, substituiert ist. Des weiteren ist der Einbau weiterer Monomer-Einheiten in das Copolymer nicht ausgeschlossen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)-acrylsäure bzw. (Meth)-acrylat mit besonderer Bevorzugung von Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat, wobei Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat teilweise auch durch einen durch Anlagerung von 1 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten an Methacrylsäure gebildeten Methacrylsäurepolyethylenglykolester ersetzt sein können, wobei dann das Gewichtsverhältnis zwischen Methacrylsäurepolyethylenglykolester und Methallylsulfonsäure bzw. -sulfonat 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt, und 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Durch den Einbau dieses Kohlenhydrats werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Insbesondere ist als Kohlenhydrat Saccharose bevorzugt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Terpolymeren lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen.

Dabei werden insbesondere die monomeren Säuren mit dem Kohlenhydrat umgesetzt, woraufhin im Anschluß gegebenenfalls eine Neutralisation der Säuren zu vorzugsweise ihren Alkalisalzen, wie den Natrium- oder Kaliumsalzen, oder Ammoniumsalzen oder Alkanolaminsalzen, wie dem Monoethanolaminsalz oder dem Triethanolaminsalz, durchgeführt wird.

35 Analog zu den bekannten üblichen (co-)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylaten wie den homo- oder copolymeren Acrylsäuren bzw. Acrylaten sind auch solche Terpolymere bevorzugt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50%, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Terpolymer, das also aus den Salzen der monomeren Säuren, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen der monomeren Säuren, und einem Kohlenhydrat besteht. Die Terpolymeren weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 2000 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie werden vorzugsweise in pulverförmiger, sprühgetrockneter Form eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 21 381.9 beschrieben ist.

65 Die Terpolymeren sind dabei in Klarspülmitteln i. a. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, enthalten.

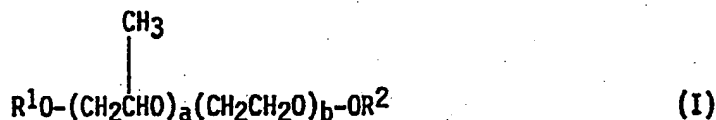
Solche Terpolymeren enthaltene Klarspülmittel zeigen eine sehr geringe Schaumentwicklung, hohe Phasen-

stabilität und sorgen für fleckenloses, glänzendes Geschirr.

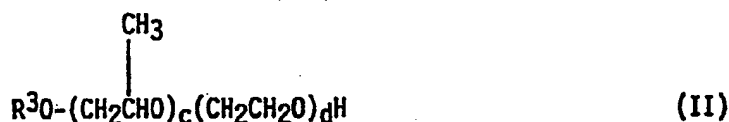
Erfindungsgemäße Klarspülmittel enthalten weiterhin organische Carbonsäuren.

Als organische Carbonsäuren kommen z. B. aliphatische Hydroxy-di- und Tricarbonsäuren wie Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure); gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure; Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure in Betracht. Sie werden in Mengen von etwa 0,5 bis 50, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die tensidische Basis der erfindungsgemäßen Klarspülmittel wird gebildet aus einem nichtionischen Tensid, das in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, enthalten ist und das ausgewählt ist aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,



R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht, in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern der Formel (II),



R^3 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R^4 für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Unter Mischethern der Formel I sind bekannte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykolether zu verstehen, die man nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglykolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel (I), in der R^1 für einen technischen $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkylrest, a für 0, b für 5 bis 10 und R^2 für eine Butylgruppe steht (Dehypon® LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Bei den Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglykolethern der Formel II handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel (II), in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder 1 und d für Zahlen von 2 bis 5 steht (Dehydol® LS-2, LS-4, LS-5, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Vorzugsweise sind die Fettalkohole jedoch nur ethoxyliert, d. h. c ist gleich Null.

Alkylpolyglykoside (APG) stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel nichtionische Stoffe z. B. vom Typ der Fettsäure-N-alkylglucamide enthalten. Als weitere Zusatzstoffe kommen Lösungsvermittler, z. B. Cumolsulfonat, sowie Farb- und Duftstoffe in Frage, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel auf Lösungsvermittler verzichtet wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

5 Zum Einsatz kam ein Terpolymer, das gemäß der Offenbarung der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 21 381.9 aus 50 Gew.-% Acrylsäure, 33 Gew.-% Saccharose und 17 Gew.-% 2-Methallylsulfonsäure hergestellt und anschließend vollständig neutralisiert worden war.

10 Eingesetzte Tenside

- A) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-5 EO-butylether Dehypon® LS-54
- B) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-10 EO-butylether Dehypon® LS-104
- C) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-4 EO-Addukt Dehydol® LS-4
- D) C_{8/10}-Alkyloligoglucosid, DP 1,6 Plantaren® APG 225.

15 Alle Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.
Es wurden Klarspülformulierungen der Zusammensetzungen 1 bis 9 hergestellt.

Anwendungstechnische Leistungsprüfung der Klarspülerformulierungen

20

I. Prüfung des Schaumverhaltens der Klarspülerformulierungen

Die Schaumentwicklung des Klarspülers wurde mit Hilfe eines Umwälzdruck-Meßgeräts ermittelt. Der Klarspüler (3 ml) wurde hierbei im Klarspülgang bei 50°C von Hand dosiert.

25 Dabei bedeuten:

- 0 Punkte = keine Schaumentwicklung
- 1 Punkt = schwache Schaumentwicklung
- 2 Punkte = mittlere Schaumentwicklung (noch akzeptabel)
- 3 Punkte = starke Schaumentwicklung

30

II. Trocknung

35 15 Minuten nach Beendigung des Spülprogramms wurde die Tür der Geschirrspülmaschine vollständig geöffnet. Nach 5 Minuten wurde die Trocknung durch Auszählen der Resttropfen auf den unten aufgeführten Geschirrtteilen bestimmt.

Bewertung:

- 0 Punkte = mehr als 5 Tropfen
- 1 Punkt = 5 Tropfen
- 2 Punkte = 4 Tropfen
- 3 Punkte = 3 Tropfen
- 4 Punkte = 2 Tropfen
- 5 Punkte = 1 Tropfen
- 6 Punkte = 0 Tropfen (optimale Trocknung)

40

45

III. Klarspüleffekt

50 Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrtteile außerhalb der Geschirrspülmaschine 30 Minuten zum Abkühlen abgestellt und dann unter Beleuchtung in einem schwarzen Kasten visuell abgemustert. Beurteilt wurden die auf dem Geschirr und Besteck verbliebenen eingetrockneten Resttropfen, Schlieren, Beläge, trüben Filme usw.

Bewertung:

- 0 Punkte = schlechter Klarspüleffekt
- 8 Punkte = optimaler Klarspüleffekt

55

Für die Leistungsprüfung III. wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine (Miele G 590) mit enthärtetem Wasser (1,6° dH) und mit nicht enthärtetem Wasser (13,8° dH) durchgeführt. Dazu wurde das 65°C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 30 g Somat® Reiniger (Henkel) dosiert. Die Klarspülermenge — der jeweils in Tabelle 1 angegebenen Klarspülerzusammensetzung — betrug 3 ml und wurde von Hand bei 50°C im Klarspülgang dosiert. Die Salzbelastung des Wassers lag zwischen 600 und 700 mg/l. Pro Klarspülerrezeptur wurden 3 Spülgänge durchgeführt.

60

Zur Beurteilung der Trocknung sowie des Klarspüleffekts wurden folgende Geschirrtteile eingesetzt:

- 65 — Gläser "Neckar-Becher" (Fa. Schott-Zwiesel), 6 Stück
- Edelmessesser "Brasilia" (Fa. WMF), 3 Stück
- weiße Porzellan-EBteller (Fa. Arzberg), 3 Stück
- rote Kunststoffteller "Valon-EBteller" (Fa. Haßmann), 3 Stück

Tabelle 1 (Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6
Dehypon LS 54	15,0	15,0	-	-	-	-
Dehydo1 LS 4	-	-	9,0	9,0	6,0	6,0
Dehypon LS 104L (85%ige wäßrige Lösung)	-	-	5,9 (5%AS)	5,9 (5% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)
APG 225 (70%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	-	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)
Terpolymer (50%ige wäßrige Lösung)	8,0 (4,0% AS)	5,0 (2,5% AS)	8,0 (4% AS)	5,0 (2,5% AS)	8,0 (4,0% AS)	5,0 (2,5% AS)
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat (40%ige wäßrige Lösung)	14,0 (5,6% AS)	14,0 (5,6% AS)	12,0 (4,8% AS)	10,0 (4% AS)	2,0 (0,8% AS)	2,0 (0,8% AS)
Parfümö1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	59,5	62,5	61,6	66,6	67,9	70,9
Schaumbewertung	0	0	0	0	0	0
(AS: Aktivsubstanz)						

Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts zeigen, daß Terpolymer-haltige Klarspülformulierungen je nach Art der eingesetzten Tenside und des verwendeten Spülgutes durchweg mindestens gleich gute bis deutlich bessere Klarspüleffekte am verwendeten Spülgut aufzuweisen als entsprechende Terpolymer-freie Formulierungen.

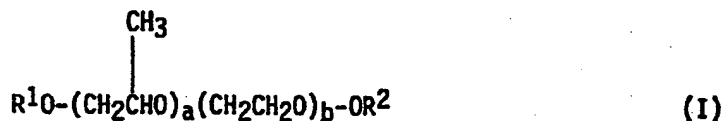
Patentansprüche

1. Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8 -Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind, in Klarspülmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Terpolymeren zu 40 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-%, aus (Meth)-acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure, zu 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, aus Methallylsulfonsäure, wobei Methallylsulfonsäure teilweise auch durch einen durch Anlagerung von 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten an Methacrylsäure gebildeten Methacrylsäurepolyethylenglykolester ersetzt sein kann, wobei dann das Gewichtsverhältnis zwischen Methacrylsäurepolyethylenglykolester und Methallylsulfonsäure 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt, und zu 15 bis 40 Gew.-%, vorzugs-

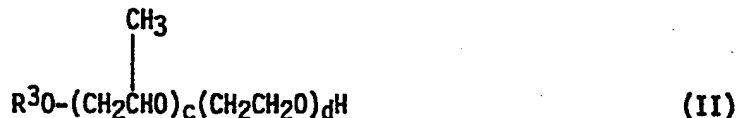
weise 20 bis 40 Gew.-%, aus einem Kohlenhydrat, vorzugsweise Saccharose, bestehen.

3. Klarspülmittel enthaltend,

- 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Terpolymer gemäß Anspruch 1 oder 2,
- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% organische Carbonsäuren, insbesondere Citronensäure und
- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,



R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/ oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht, in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/ oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoseres, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.